

1

明細書

シート状接着剤及びそれを用いた積層体

1. 技術分野

- 5 本発明は、自動車、鉄道車両、及びビル、ショーケース等の建築物等に使用される耐衝撃性、耐貫通性、防犯性等に優れたフィルム強化ガラス及び合わせガラス等の透明接着剤層として有用なシート状接着剤、及びこれらのフィルム強化ガラス及び合わせガラス等の積層体に関する。

10 2. 背景技術

- 一般に自動車に用いるガラス、特にフロントガラスには、ガラス板の間に透明接着剤層（中間膜）を挟持させた構造の合わせガラスが使用されている。この透明接着剤層は、例えばPVB膜、EVA膜等から形成され、この透明接着剤層の存在により、合わせガラスの耐貫通性等が向上している。また外部からの衝撃に
15 対し、破損したガラスの破片は透明接着剤層に貼着したままとなるので、その飛散を防止している。このため、例えば自動車の合わせガラスが、盗難や侵入等を目的として破壊されても窓の開放を自由にすることができないため、防犯用ガラスとしても有用である。このような合わせガラスは、例えば特許文献1（特開2002-187746号公報）に記載されている。

- 20 一方、例えば自動車のドアガラス及び嵌め込みガラスは、一般に事故で破壊されることが少なく、従って上記フロントガラス程の耐貫通性等は必要としないので、僅かに強化された強度の低い1枚のガラス板が使用されている。ところが、このような1枚のガラス板のみを使用した場合、以下のような欠点がある。即ち、
（1）耐衝撃性、耐貫通性等の点で合わせガラスに劣る、（2）盗難や侵入等を
25 目的として破壊されると、割れて多数の破片となり、窓の開放を自由に行うことができる、等である。このため、ドアガラス及び嵌め込みガラス等にも、合わせガラスのような特性のガラスを使用することも検討されている。このような用途

に適したガラスとして、ガラス板とプラスチックフィルムとを、透明接着剤層を介して接着したフィルム強化ガラスが、例えば特許文献2（特開2002-046217号公報）及び特許文献3（特開2002-068785号公報）に記載されている。

- 5 このような合わせガラスの2枚ガラス板、或いはフィルム強化ガラスのガラス板とプラスチックフィルムとを接着する透明接着剤層は、上述のように、優れた接着性と、耐貫通性が求められている。特に、合わせガラスにおいては高い性能が求められている。

- 10 最近、化学物質の環境汚染が問題になっており、上記透明接着剤層においても環境を汚染するような物質を使用することは避ける必要がある。例えば、上記特許文献2（特開2002-046217号公報）及び特許文献3（特開2002-068785号公報）の実施例には、エチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）を架橋する架橋剤（有機過酸化物）として、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3，3，5-トリメチルシクロヘキサンが使用されている。この有機過酸化物を使用することによりEVAを比較的短時間に架橋して、優れた接着性と耐貫通性を得ることができる。

3. 発明の開示

- 20 しかしながら、上記有機過酸化物、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3，3，5-トリメチルシクロヘキサンは、生物の体内で蓄積されやすいとの報告があり、今後、化学物質の審査及び製造等に関する法律（化審法）によりその使用が禁止される恐れがある。一方、上記合わせガラスの性能面からは、衝突時の安全性の面から、耐貫通性についてはさらなる向上が望まれている。

- 25 従って、1，1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）3，3，5-トリメチルシクロヘキサンとは基本構造が異なり（シクロヘキサン環の存在等に問題があると予想される）、化審法の対象とならない有機過酸化物であって、EVAを、架橋させて優れた接着性及び耐貫通性のみならず、従来より向上した耐貫通性を示す有

機過酸化物を探索することが必要である。

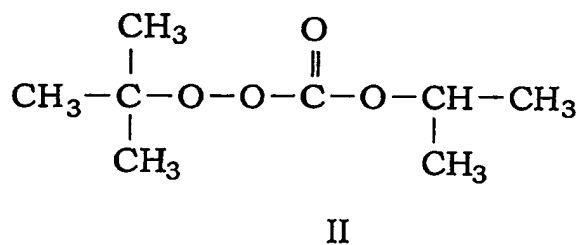
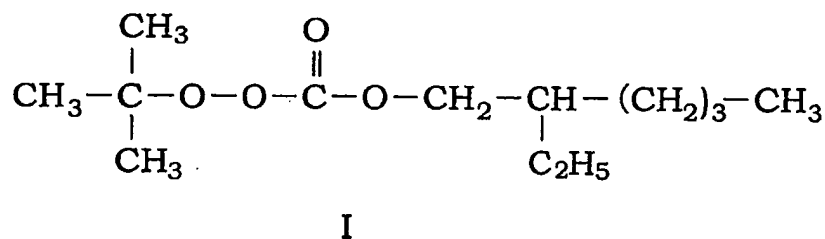
従って、本発明は、環境汚染の恐れのないフィルム強化ガラス及び合わせガラス等の透明接着剤層の形成に有用なシート状接着剤を提供することをその目的とする。

- 5 また、本発明は、環境汚染の恐れのないフィルム強化ガラス及び合わせガラス等として使用可能な積層体を提供することをその目的とする。

さらに、本発明は、耐貫通性に優れ且つ高い透明性を有するフィルム強化ガラス及び合わせガラス等の透明接着剤層の形成に有用なシート状接着剤を提供することをその目的とする。

- 10 さらにまた、本発明は、耐貫通性に優れ且つ高い透明性を有するフィルム強化ガラス及び合わせガラス等として使用可能な積層体を提供することをその目的とする。

上記目的は、エチレン／酢酸ビニル共重合体が有機過酸化物を含有してなるシート状接着剤であり、該有機過酸化物が下記式 I 又は II :



で表されるパーオキシカーボネートであることを特徴とするシート状接着剤により達成することができる。

特に、式 I の化合物が好ましい。高い架橋速度、優れた接着性、向上した耐貫通性が得られやすい。

上記シート状接着剤においては、キュアトルク (5 cm^3 の塊状物の 130°C に加熱し、計測開始から 30 分後のトルク ; トルクの測定は J I S - K - 6 3 0 0 - 2 - 2 0 0 1 に準拠して行う) が $90 \sim 115 \text{ N} \cdot \text{cm}$ 、特に $95 \sim 110 \text{ N} \cdot \text{cm}$ が好ましい。これにより向上した耐貫通性が得られる。また上記シート状接着剤は、J I S - R - 3 2 0 5 - 1 9 8 5 に準拠する耐貫通性試験において、2 枚のガラスを上記シート状接着剤で挟持した積層体の形で試験した場合、試験後にその積層体の外側のガラスのみ貫通が見られ、衝撃を受けた内側のガラス及びシート状接着剤には貫通が見られないものであることが好ましい。さらに、本発明者の検討によると優れた耐貫通性を得るには、接着強度を若干低下させて、硬さ (キュアトルク) を比較的高くすることが適当であることが分かった。従って、本発明のシート状接着剤は、キュアトルクが上記範囲で、接着強度が $9.8 \sim 15 \text{ N/cm}$ にあることが好ましい。

上記透明接着剤層が、エチレン/酢酸ビニル共重合体、トリアリル (イソ) シアヌレート及びさらに有機過酸化物を含んでいることが好ましい。高い架橋速度、優れた接着性、向上した耐貫通性が得られやすい。有機過酸化物が、エチレン/酢酸ビニル共重合体 100 質量部に対して一般に $0.5 \sim 5.0$ 質量部、好ましくは $1.0 \sim 3.0$ 質量部、特に $2.2 \sim 3.0$ 質量部含まれており、トリアリル (イソ) シアヌレートが、エチレン/酢酸ビニル共重合体 100 質量部に対して $1.0 \sim 3.0$ 質量部含まれ、特に $1.8 \sim 2.2$ 質量部含まれていることが好ましい。また有機過酸化物とトリアリル (イソ) シアヌレートとの割合が、 $60 : 40 \sim 40 : 60$ (有機過酸化物 : トリアリル (イソ) シアヌレート)、特に $60 : 40 \sim 52 : 48$ であることが好ましい。向上した耐貫通性と共に高

い透明性（低ヘイズ）が得られやすい。

エチレン／酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル単位が、エチレン酢酸ビニル共重合体 100 質量部に対して一般に 20～35 質量%、好ましくは 22～30 質量%、特に 24～28 質量%の範囲であることが好ましい。

- 5 本発明のシート状接着剤は、有機過酸化物（必要により架橋助剤）を含むエチレン／酢酸ビニル共重合体をカレンダー成形することにより、或いはその液を塗工することにより得ることが好ましい。

- 10 上記積層体において、2枚の透明基板の一方がガラス板で、他方がプラスチックフィルムであるもの、及び2枚の透明基板が共にガラス板であるものが好ましい。フィルム強化ガラス及び合わせガラスとして有用である。

2枚の透明基板が共にガラス板である積層体においては、ヘイズは一般に低い方が好ましい。またシート状接着剤は、その厚さが増してもヘイズ値の変化が少ない方が好ましい。

- 15 上記積層体において、シート状接着剤の厚さが $400\ \mu\text{m}$ の時のヘイズ (H_1) に対するシート状接着剤の厚さが $1600\ \mu\text{m}$ の時のヘイズ (H_2) の百分率比 (H_2/H_1) が、作製時の冷却条件に拘わらず 200～290% の範囲にあることが好ましい。これにより、厚さに変化に対してヘイズの変化の少ない積層体が得られる。

上記ヘイズは、JIS-7105-1981に従い測定して得られる。

20

[発明の効果]

- 25 本発明のシート状接着剤に使用されている架橋剤は、公知の有機過酸化物の中から、環境汚染の心配が無く、且つフィルム強化ガラス及び合わせガラス等の透明接着剤層として、生産性を維持しながら、接着性、耐貫通性に優れたものが得られるように選択されたものである。特に、本発明のシート状接着剤においては、有機過酸化物、架橋助剤等を特定の割合で使用することにより、膜厚の影響をほとんど受けることなくヘイズを格段に低下させることができる。従って、架橋後

のシート状接着剤は、環境汚染の恐れが無く、特に耐貫通性、透明性の向上したもので、これを用いることにより、同様に、環境汚染の恐れが無く、特に耐貫通性、透明性が向上したフィルム強化ガラス及び合わせガラス等として使用できる積層体も得ることができる。

5

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の積層体の実施形態の一例を示す。

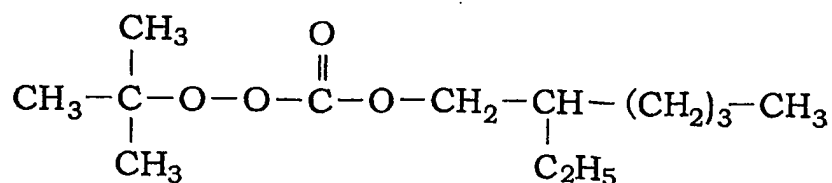
第2図は、本発明のシート状接着剤のカレンダー成形による作製方法の一例を示す。

10

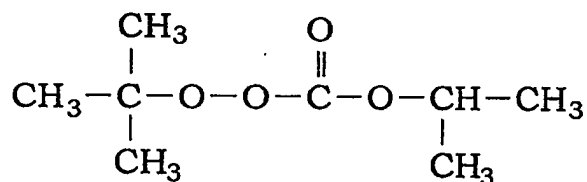
5. 発明を実施するための最良の形態

本発明のシート状接着剤は、エチレン／酢酸ビニル共重合体に特定の有機過酸化物が含有したシート状接着剤であり、フィルム強化ガラス及び合わせガラス等の積層体の透明接着剤層として特に優れている。

15 上記特定の有機過酸化物は、下記式 I 又は II :



I



II

で表されるパーオキシカーボネートである。

- このような特定の有機過酸化物を用いることにより高い架橋速度、優れた接着性、向上した耐貫通性、さらには高い透明性が得られやすい。特に上記式 I の化合物であることが好ましい。従来、良好な特性が得られるために使用されていた 1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンと異なり、上記式 I 又は II の有機過酸化物は環状構造を持たない脂肪族系で、またカーボネート系であるため、体内蓄積は起こり難いと考えられる。上記透明接着剤層は、エチレン/酢酸ビニル共重合体を、トリアリル (イソ) シアヌレートと
- 10 と共に有機過酸化物により架橋したものとするために、これらを含んでいることが好ましい。これにより、高い架橋速度、優れた接着性、向上した耐貫通性、さらには高い透明性 (低ヘイズ) が得られやすい。その場合、有機過酸化物とトリアリル (イソ) シアヌレートとの割合が、60 : 40 ~ 40 : 60 (有機過酸化物 : トリアリル (イソ) シアヌレート)、特に 60 : 40 ~ 52 : 48 であるこ

とが好都合である。

本発明の積層体（一般に透明積層体）は、一般に、1枚のガラス板、上記シート状接着剤からなる透明接着剤層、及び1枚のガラス板若しくはプラスチックフィルムが順に積層された合わせガラスまたはフィルム強化ガラスである。

- 5 図1に、本発明の積層体の実施形態の一例を示す。上記積層体は、ガラス板11A及びガラス板11Bとの間に、エチレン酢酸ビニル共重合体に上記式I又はIIの有機過酸化物が含有した透明接着剤層12が挟持され、架橋一体化されて構成されている。ガラス板11Bはプラスチックシートでも良い。前者を合わせガラス、後者をフィルム強化ガラスと呼ぶことができる。ガラス板11A及び11B共にプラスチックシートとしても良い。

- 上記積層体は、上記本発明のシート状接着剤を透明接着剤層として使用しているために、ガラス板とガラス板、またはガラス板とプラスチックフィルムとを強固に接着しており、さらにこれらに大きな衝撃が加わっても貫通されることがほとんどなく向上した耐貫通性を示す。また、本発明の有機過酸化物は、従来のものに劣らない高い架橋速度を示し、上記積層体の製造も容易に行うことができる。さらに、本発明で使用される特定の有機過酸化物は、上述のように環境汚染の恐れがほとんど無く、これを用いて得られる積層体も同様に環境汚染の恐れは無い。また本発明の積層体は、透明性が高く、ヘイズの低いものであるが、特に後述する量範囲での有機過酸化物の使用、前記割合での有機過酸化物とTAIC
- 15 の使用により、ヘイズを大幅に低下させることができ、また接着剤層の厚さの影響を余り受けることなく比較的均一なヘイズを得ることもできる。

- 本発明の積層体は、一方がプラスチックフィルムの場合、耐衝撃性、耐貫通性、透明性等において適度な性能を有するように設計することもでき、このため、例えば各種車体、ビル等に装備される窓ガラス等のガラス、又はショーケース、ショーウィンド等のガラスに使用することができる。共にガラス板の場合は、特に優れた耐衝撃性、向上した耐貫通性を示すように設計することができ、合わせガラスを含む種々な用途に使用することができる。
- 25

また、このプラスチックフィルムに反射防止特性を付与した場合、反射像の写り込みが防止できるほか、蛍光灯の光の反射も抑えることが可能となる。この特性に加えて、耐擦傷性、耐防曇性、導電性、帯電防止性、高光沢、耐溶剤性、低透湿性等の機能を必要に応じて付与することができる。

- 5 一方がプラスチックフィルムの合わせガラスでは、例えば自動車のサイドガラス及び嵌め込みガラスの場合、フロントガラス程の厚さは必要としないため、透明接着剤層の厚さは、0.1～1.0 mmの範囲が一般的であり、0.2～0.6 mmの範囲が好ましい。同様に、プラスチックフィルム3の厚さは、0.02～2 mmの範囲が一般的であり、0.02～1.2 mmの範囲が好ましい。透明
- 10 接着剤層及びプラスチックフィルムの厚さは、当該ガラスを使用する場所等に応じて変えることができる。

- 本発明で使用されるガラス板は、通常珪酸塩ガラスである。ガラス板厚は、フィルム強化ガラスの場合、それを設置する場所等により異なる。例えば、自動車のサイドガラス及び嵌め込みガラスに使用する場合、フロントガラスのように厚くする必要はなく、0.1～10 mmが一般的であり、0.3～5 mmが好ましい。前記1枚のガラス板1は、化学的に、或いは熱的に強化させたものである。
- 15

自動車のフロントガラス等に適当な両方がガラス板である合わせガラスの場合は、ガラス板の厚さは、0.5～10 mmが一般的であり、1～8 mmが好ましい。

- 20 本発明で有機樹脂からなる透明接着剤層に用いられる有機樹脂としては、エチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）が使用される。さらに、ポリビニルアセタール系樹脂（例えば、ポリビニルホルマール、ポリビニルブチラール（PVB樹脂）、変性PVB）、塩化ビニル樹脂を副次的に使用することもできる。その場合、特にPVBが好ましい。

- 25 透明接着剤層に用いられるEVAは、酢酸ビニル含有率が、一般に15～40質量%であり、20～35質量%、さらに22～30質量%、特に24～28質量%であることが好ましい。この酢酸ビニル含有率が、15質量%未満であると、

高温で架橋硬化させる場合に得られる樹脂の透明度が充分でなく、逆に40質量%を超えると防犯用ガラスにした場合の耐衝撃性、耐貫通性が不足する傾向となる。

5 本発明の透明接着剤層を形成する組成物には、上記EVAに、上記特定の式I又はIIで表される有機過酸化物、必要に応じて架橋助剤、接着向上剤、可塑剤等の種々の添加剤を含有させることができる。

式Iの有機過酸化物は、EVA100質量部に対して一般に0.5～5.0質量部、特に1.0～3.0質量部、特に2.2～3.0質量部含まれていることが好ましい。これにより、環境汚染の心配なく、優れた接着性、耐貫通性が得られる。また、さらに、トリアリル（イソ）シアヌレート、EVA100質量部
10 に対して一般に0.5～5質量部、好ましくは1～3質量部、特に1.8～2.2質量部含まれていることが好ましい。接着性、耐貫通性のさらなる向上を図ることができる。トリアリル（イソ）シアヌレートは、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルシアヌレートの両方を表すが、トリアリルイソシアヌレートが
15 特に好ましい。また有機過酸化物とトリアリル（イソ）シアヌレートとの割合は、60：40～40：60（有機過酸化物：トリアリル（イソ）シアヌレート）、特に60：40～52：48であることが好ましい。向上した耐貫通性が得られやすい。透明接着剤層の層厚は、一般に10～2000 μ m、好ましくは10～1000 μ m、特に20～500 μ mの範囲である。

20 また

本発明の積層体は透明性においても優れたものであるが、特に有機過酸化物を2.2～3.0質量部、そして有機過酸化物とトリアリル（イソ）シアヌレートとの割合を60：40～52：48にすることにより、低いヘイズが得られやすい。このような配合にすることにより、有機過酸化物とトリアリル（イソ）シア
25 ヌレートを液状でEVAに添加することができ、良好な分散が得られやすく、且つ架橋点が大幅に増大し、ポリエチレンの結晶化を防止することができ、ヘイズを格段に低下させることができると考えられる。

- 例えば、2枚の透明基板が共にガラス板である積層体においては、ヘイズは特に0.2~0.6の範囲とすることが可能である。また、シート状接着剤の厚さが400 μ mの時のヘイズ(H_1)に対するシート状接着剤の厚さが1600 μ mの時のヘイズ(H_2)の百分率比((H_2/H_1))を、作製時の冷却条件に拘わらず200~290% (好ましくは200~260%)の範囲にすることも可能である。このような低ヘイズを実現するためには、上記のような組成で、且つ製造方法にも留意することが適当である。例えば、EVA等の混合物を加熱方法、加熱温度等を最適化することが好ましい。一般に加熱処理後の冷却を迅速に行うことが、上記低ヘイズを得る上で好ましい。
- 10 前記の可塑剤としては、特に限定されるものではないが、一般に多塩基酸のエステル、多価アルコールのエステルが使用される。その例としては、ジオクチルフタレート、ジヘキシルアジペート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ブチルセバケート、テトラエチレングリコールジヘプタノエート、トリエチレングリコールジペラルゴネートを挙げることができる。可塑剤は一種
- 15 用いてもよく、二種以上組み合わせて使用しても良い。可塑剤の含有量は、EVA100質量部に対して5質量部以下の範囲が好ましい。

- 本発明では、有機過酸化物としては上記特定の式I又はIIで表される有機過酸化物を使用するものであるが、この過酸化物以外にも、100℃以上の温度で分解してラジカルを発生するものであれば、どのようなものでも副次的に併用することもできる。有機過酸化物は、一般に、成膜温度、組成物の調整条件、硬化(貼り合わせ)温度、被着体の耐熱性、貯蔵安定性を考慮して選択される。特に、半減期10時間の分解温度が70℃以上のものが好ましい。
- 20

- この有機過酸化物の例としては、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジハイドロパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサノ-3-ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジクミルパーオキシド、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベン
- 25

ゼン、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、1, 1-
 ービス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパー
 ーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*t*-ブチルパーオキシベン
 ゾエート、ベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、メ
 5 チルエチルケトンパーオキサイド、2, 5-ジメチルヘキシル-2, 5-ビスパー
 ーオキシベンゾエート、ブチルヒドロパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロ
 ーオキサイド、*p*-クロロベンゾイルパーオキサイド、ヒドロキシヘブチルパー
 ーオキサイド、クロロヘキサノンパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、
 デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、クミルパーオキシオク
 10 トエート、コハク酸パーオキサイド、アセチルパーオキサイド、*m*-トルオイル
 ーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシイソブチレーオ及び2, 4-ジクロロベ
 ンゾイルパーオキサイドを挙げることができる。

透明接着剤層は、膜の種々の物性（機械的強度、接着性、透明性等の光学的特
 性、耐熱性、耐光性、架橋速度等）の改良あるいは調整、特に機械的強度の改良
 15 のため、アクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物及び／又はエ
 ポキシ基含有化合物を含んでいることが好ましい。

使用するアクリロキシ基含有化合物及びメタクリロキシ基含有化合物としては、
 一般にアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体であり、例えばアクリル酸あるい
 はメタクリル酸のエステルやアミドを挙げることができる。エステル残基の例と
 20 しては、メチル、エチル、ドデシル、ステアシル、ラウリル等の直鎖状のアルキ
 ル基、シクロヘキシル基、テトラヒドフルフルリル基、アミノエチル基、2-ヒ
 ドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-クロロ-2-ヒドロキシプ
 オピル基を挙げることができる。また、エチレングリコール、トリエチレングリ
 コール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロール
 25 プロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールとアクリル酸あるいはメタ
 クリル酸のエステルも挙げることができる。

アミドの例としては、ジアセトンアクリルアミドを挙げることができる。

多官能化合物（架橋助剤）としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等に複数のアクリル酸あるいはメタクリル酸をエステル化したエステル、さらに前述のトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートを挙げることができる。

- 5 エポキシ含有化合物としては、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、フェノール（エチレンオキシ）₅グリシジルエーテル、p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル、
- 10 アジピン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシジルエステル、グリシジルメタクリレート、ブチルグリシジルエーテルを挙げることができる。

本発明では、上記透明接着剤層とガラス板又はプラスチックフィルムとの接着力をさらに高めるために、接着向上剤として、シランカップリング剤を添加することができる。

- 15 このシランカップリング剤の例として、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラ
- 20 ン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。これらシランカップリング剤は、単独で使用しても、又は2種以上組み合わせて使用しても良い。また上記化合物の含有量は、EVA 100質量部に対して5質量部以下であることが好ま
- 25 しい。

本発明のシート状接着剤（透明接着剤層）、例えば、上記EVA、有機過酸化物等を含む組成物は、通常押出成形、カレンダー成形（カレンダーリング）等によ

り成形してシート状物を得る方法により製造することができる。また、上記EVA、有機過酸化物等を含む組成物を溶剤に溶解させ、この溶液を適当な塗布機（コーター）で適当な支持体上に塗布、乾燥して塗膜を形成することによりシート状物を得ることもできる。

- 5 本発明のシート状接着剤をカレンダー成形により作製する方法の一例を図2に示す。上記EVA、有機過酸化物等を含む組成物（原料）を混練機11に投入し、混練後、混練物10をコンベア12で搬送して練りロール13に供給する。練りロール13でシート状になった混練物をコンベア14により搬送し、カレンダーロール15（第1ロール15A、第2ロール15B、第3ロール15C、第4ロール15D）で平滑化し、平滑化されたシートをテイクオフロール16で取り出す。
- 10 この後、エンボスロール17で表面をエンボス化し、5個の冷却ロール18で冷却して、得られたシート20を巻き取り機19で巻き取る。上記エンボス処理は適宜行われる。

- 本発明のシート状接着剤（透明接着剤層）、即ち、上記のようにして得られた
- 15 シートは、積層体として使用する場合は、一般に100～150℃（特に130℃付近）で、10分～1時間架橋させる。このような架橋は、積層体を製造する際、透明基板（一般にガラス板）の間に挟持された状態で、脱気したのち、例えば80～120℃の温度で予備圧着し、100～150℃（特に130℃付近）で、10分～1時間加熱処理することにより行われる。加熱処理は、例えば13
- 20 0℃で30分間（雰囲気温度）が好ましい。架橋後の積層体は一般に室温で行われるが、特に、冷却は速いほど好ましい。

本発明のプラスチックフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリエチレンアフタレート（PEN）フィルム、ポリエチレンブチレートフィルムを挙げることができ、PETフィルムが好ましい。

- 25 プラスチックフィルムの表面にハードコート層を形成する場合、そのために使用される樹脂としては、紫外線硬化性樹脂又は熱硬化性樹脂が使用される。ハードコート層の層厚は、一般に1～50μm、好ましくは3～20μmの範囲であ

る。

紫外線硬化性樹脂としては、公知の紫外線硬化性樹脂を使用することができ、その他ハードコート処理に適した低分子量且つ多官能な樹脂であれば、特に限定されるものではない。この紫外線硬化性樹脂は、例えばエチレン性二重結合を複数有するウレタンオリゴマー、ポリエステルオリゴマー又はエポキシオリゴマー等のオリゴマー、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（PETA）、ペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPEHA）等の一官能又は多官能オリゴマー、樹脂は、反応性希釈剤、光重合開始剤から一般に構成される。さらに種々の添加剤を含有させることができる。反応性希釈剤としては、前記透明接着剤層で使用されたアクリロキシ基含有化合物、メタクリロキシ基含有化合物及び／又はエポキシ基含有化合物を用いることができ、光重合開始剤としても、前記透明接着剤層で使用された化合物を使用することができる。

オリゴマー、反応性希釈剤及び開始剤は、それぞれ一種用いても良く、二種以上組み合わせて用いてもよい。反応性希釈剤の含有量は、紫外線硬化性樹脂100質量部に対して0.1～10質量部が一般的であり、0.5～5質量部が好ましい。光重合開始剤の含有量は、紫外線硬化性樹脂100質量部に対して5質量部以下が好ましい。

熱硬化性樹脂としては、反応性アクリル樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂等を利用することができ。前記紫外線硬化性樹脂も使用することもできる。

紫外線硬化性樹脂を用いてハードコート層を形成する場合、紫外線硬化性樹脂をそのまま、又は有機溶剤で適当な濃度に希釈して、得られた溶液を適当な塗布機（コーター）で適当なフィルム上に塗布し、必要により乾燥した後、直接又は剥離シートを介して（真空脱気後）UVランプにて紫外線を数秒～数分間照射し、ハードコート層を形成することができる。UVランプとしては、高圧水銀灯、中圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ等使用することができる。

熱硬化性樹脂を用いてハードコート層を形成する場合、熱硬化性樹脂の有機溶

- 剤溶液を、適当な塗布機（コーター）で適当なフィルム上に塗布し、必要により剥離シートを設け、ラミネータ等にて脱気後、熱硬化、熱圧着を行う。剥離シートを用いない場合は、加熱、圧着前に、60秒程度乾燥して塗布層の溶剤を蒸発させ表面が粘着しない程度に乾燥させることが好ましい。剥離シートを使用する場合も、少し乾燥して剥離シートを設けることが好ましい。

本発明で得られる積層体のガラス板の表面には、金属及び／又は金属酸化物からなる透明の導電層を設けても良い。

- 本発明の積層体は、1枚のガラス板、シート状の透明接着剤層及び1枚のガラス板若しくはプラスチックフィルムを積層させ、このサンドイッチ構造の積層体を脱気したのち、加熱下に押圧する。その後、所望により、プラスチックフィルム上へハードコート処理することにより得ることができる。あるいは、前記積層後ハードコートを塗布、UV硬化後、加熱下押圧することもできる。その後、前記の架橋処理がなされる。

- 上記のようにして得られた積層体（特に合わせガラス）の側面には、バリア層を形成しても良い。バリア層の層厚は、一般に0.1～20 μm 、1～10 μm が好ましい。

- こうして得られた積層体は、以下のような用途に使用することができる。即ち、自動車の嵌め込みガラス、サイドガラス及びリヤガラス、鉄道車両、例えば普通車両、急行車両、特急車両及び寝台車両等の乗客出入り用開閉ドアの扉ガラス、窓ガラス及び室内ドアガラス、ビル等の建物における窓ガラス及び室内ドアガラス等、室内展示用ショーケース及びショーウィンド等である。好ましくは自動車のサイド又はリヤガラス、鉄道車両の窓ガラス、特に自動車のドアガラスに有用である。

- 本発明の架橋（硬化）後シート状接着剤は、前述のように優れた接着性と向上した耐貫通性を有する。耐貫通性は、例えばシート状接着剤の、膜の強靱性を示すキュアトルクとして評価することができる。キュアトルクは、シート状接着剤の5 cm^3 の塊状物を130 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して計測開始し、計測開始より30分間経過

後、そのトルクをキュアトルクメータ（IV 型；J S R（株）製）にて測定した。このトルクの測定は J I S - K - 6 3 0 0 - 2 - 2 0 0 1 に準拠して行った。本発明のシート状接着剤のキュアトルクは、一般に 9 0 ~ 1 1 5 N · c m、特に 9 5 ~ 1 1 0 N · c m であり、従来にない優れた性能を示している。また上記シート状接着剤は、J I S - R - 3 2 0 5 - 1 9 8 5 に準拠する、2 枚のガラスをこのシート状接着剤で挟持した積層体の耐貫通性試験において、外側のガラスのみ貫通が見られ、衝撃を受けた側のガラス及びシート状接着剤には貫通が見られない。

また、本発明者の検討によると優れた耐貫通性を得るには、接着強度を若干低下させて、硬さ（キュアトルク）を比較的高くすることが適当であることが分かった。従って、本発明のシート状接着剤は、キュアトルクが上記範囲で、接着強度が 9 . 8 ~ 1 5 N / c m、特に 1 2 ~ 1 5 N / c m にあることが好ましい。

以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。

【実施例】

15 【実施例 1】（カレンダー成形）

下記の配合を原料として図 2 に示すカレンダー成形法により透明シート状接着剤（厚さ 4 0 0 μ m）を得た。尚、配合物の混練は、8 0 °C で 1 5 分行い、またカレンダーロールの温度は 8 0 °C、加工速度は 5 m / 分であった。

（透明シート状接着剤形成用配合（質量部））

20	EVA（酢酸ビニル含有量 2 5 質量%）	: 1 0 0
	架橋剤（ t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート）	: 2 . 5
	トリアリルイソシアヌレート	: 2 . 0
	シランカップリング剤	
	（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）	: 0 . 5

25 ガラス板として、予め洗浄乾燥した厚さ 5 mm の珪酸塩ガラス板を 2 枚用意した。

2 枚のガラス板を上記で得られた透明シート状接着剤を介して積層し、これを

ゴム袋に入れて真空脱気し、110℃の温度で予備圧着した。次に、この予備圧着ガラスをオープン中に入れ、温度130℃の条件下で30分間加熱処理し、次いで雰囲気温度が20℃/分で低下するよう冷却して、積層体（合わせガラス）を製造した。

5 【実施例2】（カレンダー成形）

ガラス板に、実施例1で得られた透明接着剤層付きガラス板を透明接着剤層を介して積層し、これをゴム袋に入れて真空脱気し、110℃の温度で予備圧着した。次に、この予備圧着ガラスをオープン中に入れ、温度130℃の条件下で30分間加熱処理し、次いで雰囲気温度が0.4℃/分で低下するよう冷却して積

10 層体（合わせガラス）を製造した。

 【実施例3】（塗工）

ガラス板として、予め洗浄乾燥した厚さ5mmの珪酸塩ガラス板を2枚用意した。

15 下記配合の透明シート状接着剤形成用塗布液を、1枚のガラス板の表面に塗布、乾燥し、400μmの厚さ透明シート状接着剤に成膜し、透明接着剤層付きガラス板を得た。

 （透明シート状接着剤形成用塗布液配合（質量部））

	EVA（酢酸ビニル含有量25質量%）	: 100
	架橋剤（ γ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート）	: 2.5
20	トリアリルイソシアヌレート	: 2.0
	シランカップリング剤	
	（3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）	: 0.5
	トルエン	: 400

25 ガラス板に上記透明接着剤層付きガラス板を透明接着剤層を介して積層し、これをゴム袋に入れて真空脱気し、110℃の温度で予備圧着した。次に、この予備圧着ガラスをオープン中に入れ、温度130℃の条件下で30分間加熱処理し、次いで雰囲気温度が20℃/分で低下するよう冷却して積層体（合わせガラス）

を製造した。

〔実施例 4〕（塗工）

ガラス板に、実施例 3 で得られた透明接着剤層付きガラス板を透明接着剤層を介して積層し、これをゴム袋に入れて真空脱気し、110℃の温度で予備圧着した。次に、この予備圧着ガラスをオープン中に入れ、温度130℃の条件下で30分間加熱処理し、次いで雰囲気温度が0.4℃/分で低下するよう冷却して積層体（合わせガラス）を製造した。

〔比較例 1〕

実施例 1 において、架橋剤として t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネートの代わりに1,1-ビス(t -ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを2質量部使用した以外、同様にして積層体（合わせガラス）を製造した。

〔比較例 2〕

実施例 2 において、架橋剤として t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネートの代わりに1,1-ビス(t -ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを2質量部使用した以外、同様にして積層体（合わせガラス）を製造した。

＜上記積層体及びシート状接着剤の評価＞

（1）キュアトルク

実施例 1～4 及び比較例 1～2 と同様にして5 cm³の塊状物を作製し、この5 cm³の塊状物を130℃に加熱して計測開始し、計測開始より30分間経過後、そのトルクをキュアトルクメータ（IV型；JSR（株）製）にて測定した。このトルクの測定はJIS-K-6300-2-2001に準拠して行った。

（2）耐貫通性

実施例 1～4 及び比較例 1～2 で得られた透明積層板（2枚のガラスをシート状接着剤（透明接着剤層）で挟持した積層体）を、JIS-R-3205-1985に準拠する耐貫通性試験を行い、耐貫通性を下記のように評価した。

A： 外側のガラスのみ貫通が見られ、衝撃を受けた側のガラス及びシート状接着剤には貫通が見られなかった。

C： 両側のガラスに貫通が見られ、且つシート状接着剤にも貫通が見られた。

(3) 接着強度

- 5 実施例1～4及び比較例1～2において、一方のガラスの代わりに厚さ50mmのPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムを用いて、同様にして積層体を作製し、これを2.5cm幅、長さ10cmの大きさに裁断し、引張試験機により引張速度100mm/分で、ガラス板/透明接着剤層との180°剥離強度を測定した。3個のサンプル数について測定し、その平均値を接着強度とした。
- 10 。接着強度（N/cm）＝平均剥離強度（N）／2.5（cm）。尚、測定は22±5℃の環境で行った。測定は、JIS-K6854-1994に準拠して行った。

(4) ヘイズ

- 実施例1～4及び比較例1～2で得られた積層体を、JIS-7105-19
- 15 81に従いヘイズを測定した。即ち、3枚ずつカラーコンピュータSM-5（スガ試験機（株）製）を用いて測定し、ヘイズ値を得た。各ヘイズ値は3枚の平均値である。

(5) ヘイズ比

- 各実施例及び比較例と同様にして、シートの厚さを400μm及び1600μ
- 20 mのものを用いて積層体を作製した。各積層体のヘイズ値を上記と同様にして得、その百分率比を得た。

測定結果を下記に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
(1) キュアトルク (N・cm)	108	107	107	107	92	93
(2) 耐貫通性	A	A	A	A	C	C
(3) 接着強度 (N/cm)	13	14	14	13	16	16
(4) ヘイズ	0.2	0.6	0.2	0.6	0.2	0.6
(5) ヘイズ比 (%)	230	270	250	290	300	300

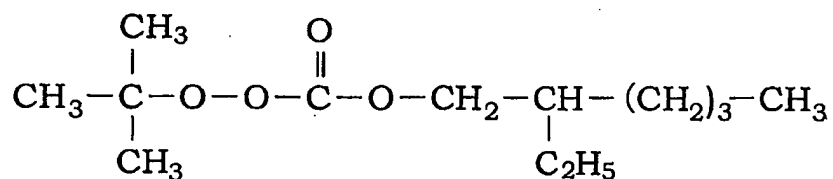
- 上記結果から明らかなように、本発明に従う実施例 1～4 のシート状接着剤
 5 又は積層体は、キュアトルクが大きく、向上した耐貫通性を有し、なおかつ低ヘイズでヘイズのバラツキも生じ難いことを示している。接着強度については、比較例 1 より若干劣るものの、実用性に何ら問題の無いレベルで、且つ耐貫通性の向上に寄与している。

10 6. 産業上の利用可能性

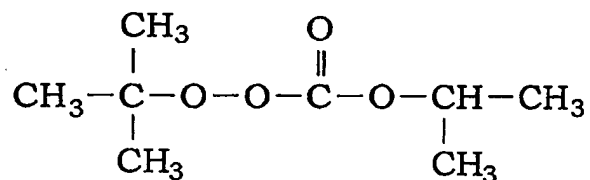
本発明のシート状接着剤を架橋したものは、環境汚染の恐れが無く、特に耐貫通性、透明性の向上したもので、これを用いることにより、同様に、環境汚染の恐れが無く、特に耐貫通性、透明性が向上したフィルム強化ガラス及び合わせガラス等として使用できる積層体も得ることができる。

請求の範囲

1. エチレン／酢酸ビニル共重合体が有機過酸化物を含有してなるシート状接着剤であり、該有機過酸化物が下記式 I 又は II :



I



II

5

で表されるパーオキシカーボネートであることを特徴とするシート状接着剤。

2. 有機過酸化物が、エチレン／酢酸ビニル共重合体 100 質量部に対して 1.0 ～ 3.0 質量部含まれている請求の範囲第 1 項に記載のシート状接着剤。

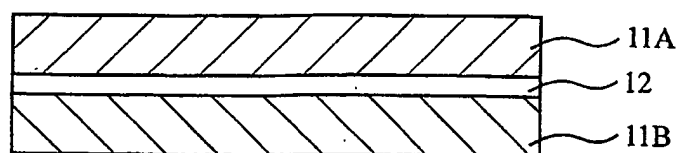
10

3. トリアリル (イソ) シアヌレートが、エチレン／酢酸ビニル共重合体 100 質量部に対して 1.0 ～ 3.0 質量部含まれている請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載のシート状接着剤。

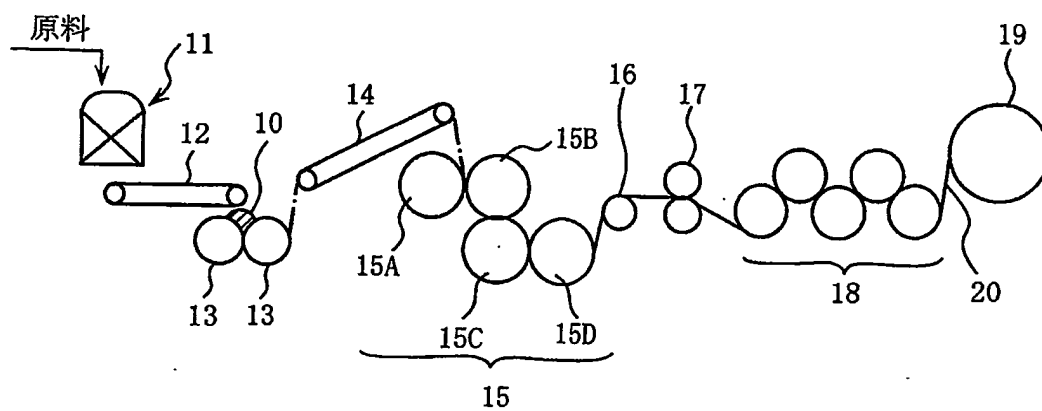
4. 有機過酸化物とトリアリル（イソ）シアヌレートとの割合が、60：40～40：60（有機過酸化物：トリアリル（イソ）シアヌレート）である請求の範囲第3項に記載のシート状接着剤。
- 5 5. 有機過酸化物とトリアリル（イソ）シアヌレートとの割合が、60：40～52：48（有機過酸化物：トリアリル（イソ）シアヌレート）である請求の範囲第3項又は第4項に記載のシート状接着剤。
6. エチレン／酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル単位が、エチレン酢酸ビニル共重合体100質量部に対して20～35質量%の範囲である請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載のシート状接着剤。
- 10 7. 有機過酸化物を含有するエチレン／酢酸ビニル共重合体をカレンダー成形することにより得られる請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載のシート状接着剤。
- 15 8. 有機過酸化物を含有するエチレン／酢酸ビニル共重合体を含む液を塗工することにより得られる請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のシート状接着剤。
- 20 9. 2枚の透明基板の間に、請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載のシート状接着剤が挟持され、架橋一体化されてなることを特徴とする積層体。
- 25 10. 2枚の透明基板の一方がガラス板で、他方がプラスチックフィルムである請求の範囲第9項に記載の積層体。

- 1 1. 2枚の透明基板が共にガラス板である請求の範囲第9項に記載の積層体。
- 1 2. シート状接着剤の厚さが $400\mu\text{m}$ の時のヘイズ (H_1) に対するシート状接着剤の厚さが $1600\mu\text{m}$ の時のヘイズ (H_2) の百分率比 (H_2/H_1) が、
- 5 作製時の冷却条件に拘わらず $200\sim 290\%$ の範囲にある請求の範囲第11項に記載の積層体。

第1図



第2図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09J7/00, C09J123/08, B32B27/28, C08K5/14, 5/3477, C08L23/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09J1/00-201/10, B32B1/00-35/00, C08K3/00-13/08,
C08L1/00-101/14, C03C27/00-29/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-026787 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96), Full text (Family: none)	1-12
X	JP 2003-252658 A (Haishito Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text (Family: none)	1-12
X	JP 2001-310418 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 November, 2001 (06.11.01), Full text (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 June, 2005 (14.06.05)Date of mailing of the international search report
05 July, 2005 (05.07.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005639

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-031937 A (Haishito Kogyo Kabushiki Kaisha), 06 February, 2001 (06.02.01), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09J7/00, C09J123/08, B32B27/28, C08K5/14, 5/3477, C08L23/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C09J1/00 - 201/10, B32B1/00 - 35/00, C08K3/00 - 13/08, C08L1/00 - 101/14, C03C27/00 - 29/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 08-026787 A (積水化学工業株式会社) 1996. 01. 30, 文献全体 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 2003-252658 A (ハイシート工業株式会社) 2003. 09. 10, 文献全体 (ファミリーなし)	1-12
X	JP 2001-310418 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2001. 11. 06, 文献全体 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 06. 2005

国際調査報告の発送日

05. 7. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 浩 (NAKAMURA, Hiroshi)

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4V

9732

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-031937 A (ハイシート工業株式会社) 2001.02.06, 文献全体 (ファミリーなし)	1-12